

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
16 août 2001 (16.08.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 01/58820 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
C03C 3/087, 4/02, 4/08

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR01/00400

(22) Date de dépôt international : 9 février 2001 (09.02.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
00/01764 11 février 2000 (11.02.2000) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : SAINT-  
GOBAIN GLASS FRANCE [FR/FR]; 18, avenue d'Al-  
sace, F-92400 Courbevoie (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :  
BERTHEREAU, Anne [FR/FR]; 251, avenue des  
Thermes, Résidence Saint Michel, F-73190 Challes les  
Eaux (FR). SACHOT, Dominique [FR/FR]; 2, allée des  
Colibris, F-77330 Ozoire la Ferrière (FR).

(74) Mandataires : CHOSSON, Patricia etc.; Saint-Gobain  
Recherche, 39, quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers  
(FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE,  
DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,  
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,  
NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien  
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen  
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,  
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée :**

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des  
revendications, sera republiée si des modifications sont  
reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: GREY GLASS COMPOSITIONS OF THE SODA-LIME TYPE

(54) Titre : COMPOSITIONS DE VERRE GRIS DE TYPE SILICO-SODO-CALCIQUE

(57) Abstract: The invention concerns a grey glass composition of the soda-lime type having a global light transmission under an illuminant A ( $T_{LA}$ ) more than 15 % for a glass thickness equal to 4.85 mm, said composition comprising colouring agents as follows in the following weight percentage limits:  $Fe_2O_3$ : 0.25-0.65 %, preferably 0.3-0.6 % and more preferably still 0.3-0.4 %; CoO: 150-250 ppm and preferably > 185 ppm; NiO: 650-1000 ppm; Se < 5 ppm.

(57) Abrégé : L'invention a pour but une composition de verre gris de type silico-sodo-calcique présentant une transmission lumineuse globale sous illuminant A ( $T_{LA}$ ) supérieure à 15 % pour une épaisseur de verre égale à 4,85 mm, ladite composition comportant les agents colorants ci-après dans les limites pondérales suivantes:  $Fe_2O_3$  0,25-0,65 %, de préférence 0,3-0,6 % et mieux encore 0,3-0,4 %; CoO 150-250 ppm et de préférence > 185 ppm; NiO 650-1000 ppm; Se < 5 ppm.

WO 01/58820 A1

## 5 COMPOSITIONS DE VERRE GRIS DE TYPE SILICO-SODO-CALCIQUE

L'invention concerne des compositions verrières de type silico-sodo-calci-  
10 calci- destinées à la production de verres plats. Bien que l'invention ne soit pas limitée à une telle application, elle sera plus particulièrement décrite en référence à des applications pour l'automobile, notamment des vitrages latéraux.

Les vitrages destinés à l'industrie automobile sont soumis à différentes  
15 exigences, notamment en ce qui concerne leurs propriétés optiques ; ces exigences sont régies par voie de réglementation, par exemple lorsqu'il s'agit de la transmission lumineuse d'un pare-brise ou bien par souci du confort de l'utilisateur, par exemple en ce qui concerne la transmission énergétique ou bien encore par souci d'esthétisme, notamment en ce qui  
20 concerne la couleur.

Concernant les vitrages latéraux, les exigences en matière de transmission lumineuse et de transmission énergétique peuvent être moins rigoureuses que pour des pare-brise. Par contre, les constructeurs automobiles imposent des exigences en matière de couleur et plus  
25 précisément en ce qui concerne la longueur d'onde dominante.

La couleur des vitrages est obtenue par adjonction d'agents colorants dans les matières premières destinées à être fondues pour réaliser la matrice verrière. Ces agents colorants sont par exemple le fer, le sélénium, le nickel, le chrome, le cobalt, le tungstène, le vanadium, le  
30 cérium, ...

Certains de ces oxydes présentent un coût important et pour cette raison sont évités ou utilisés en très faible quantité ; d'autres sont des agents jugés très polluants et nécessitent des installations de filtration qui

comme précédemment génèrent des coûts importants. Le sélénium, dont les pertes dans l'atmosphère lors de la fusion sont comprises entre 70 et 85 %, entre dans cette dernière catégorie et est jugé très polluant. En outre, le contrôle de sa chimie est très délicat du fait de l'existence de plusieurs

5 degrés d'oxydation du sélénium dans un verre.

Par ailleurs, pour la réalisation de verre gris, le sélénium est habituellement utilisé. Il est donc prévu dans les installations de fusion des systèmes de filtration spécifiques à cet élément pour éviter une pollution de l'atmosphère qui rendent la réalisation de ces compositions onéreuses.

10 Les inventeurs se sont ainsi donnés pour mission, la conception de compositions de verre gris de type silico-sodo-calcique possédant une transmission lumineuse globale sous illuminant A ( $T_{\lambda}$ ) supérieure à 15 % pour une épaisseur de 4,85 mm, dont la réalisation et notamment la fusion est moins onéreuse que les solutions déjà connues, et les risques de pollution

15 dus notamment au sélénium étant écartés.

Ce but a été atteint selon l'invention par une composition de verre gris de type silico-sodo-calcique présentant une transmission lumineuse globale sous illuminant A ( $T_{\lambda}$ ) supérieure à 15 % pour une épaisseur de 4,85 mm, et comportant les agents colorants ci-après dans les limites

20 pondérales suivantes :

$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,25 - 0,65%, de préférence 0,3-0,6% et mieux encore 0,3-0,4%
CoO	150 - 250 ppm et de préférence > 185 ppm
NiO	650 - 1000 ppm
Se	< 5 ppm

25 où  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  est le fer total.

Les inventeurs ont ainsi su déterminer de nouvelles compositions de verre gris qui peuvent être réalisées de façon relativement économique et dont le risque de pollution due au sélénium est totalement écarté. En effet, les valeurs de sélénium selon l'invention correspondent à des valeurs

30 d'impuretés pouvant être apportées par certaines matières premières. Les coûts de fabrication sont ainsi réduits puisque des installations de filtration telles que celles décrites précédemment, qui sont souvent onéreuses, sont selon l'invention inutiles.

La teneur en NiO est de préférence supérieure à 700 ppm et de préférence encore comprise entre 850 et 880 ppm.

Selon une réalisation préférée de l'invention, la transmission énergétique globale  $T_e$ , est inférieure à 37 %, de préférence inférieure à 30 % et de préférence encore inférieure à 25 % pour une épaisseur de 4,85 mm. De telles exigences correspondent notamment à celles requises pour les applications automobiles pour assurer le confort des personnes se trouvant au sein de l'habitacle.

De préférence encore, la composition de verre présente un rédox inférieur à 0,25 % et de préférence inférieure à 0,22 %. Le rédox est défini par le rapport entre la teneur en FeO sur la teneur en fer total, exprimée sous la forme  $Fe_2O_3$ , les teneurs étant exprimées en pourcentages pondéraux.

Selon une réalisation avantageuse de l'invention, et notamment pour des applications de type vitrages latéraux pour automobile, la transmission lumineuse globale sous illuminant A ( $T_{LA}$ ) est supérieure ou égale à 20 % et de préférence inférieure à 25 %.

Les verres gris selon l'invention ont avantageusement une longueur d'onde dominante sous illuminant C comprise entre 485 et 495 nm.

De préférence, la composition de verre selon l'invention possède les coordonnées colorimétriques sous illuminant C dans le système  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  suivantes :

$$L^* : 53$$

$$a^* : -10 \text{ à } -2,5$$

$$b^* : -8 \text{ à } -0,5$$

Les coordonnées  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  sont définies dans le système CIELAB, selon lequel,  $L^*$  représente la clarté,  $a^*$  représente la composante chromatique Rouge-Vert, et  $b^*$  représente la composante chromatique Jaune-Bleu.

Selon une première variante de l'invention, la composition de verre possède les coordonnées colorimétriques sous illuminant C suivantes :

$$L^* : 53$$

$$a^* : -6 \text{ à } -2,5$$

$$b^* : -8 \text{ à } -3$$

Selon une seconde variante de l'invention, correspondant à des compositions de verre destinées à la réalisation de vitrages conférant une protection énergétique renforcée, la composition de verre possède les coordonnées colorimétriques suivantes :

- 5                     $L^*$  : 53  
                      $a^*$  : - 10 à - 5  
                      $b^*$  : - 8 à - 0,5

Selon une réalisation préférée de l'invention, la composition de verre comprend les constituants ci-après dans les limites pondérales suivantes :

$\text{SiO}_2$	64 - 75 %
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0 - 5 %
$\text{B}_2\text{O}_3$	0 - 5 %
$\text{CaO}$	5 - 15 %
$\text{MgO}$	0 - 5 %
$\text{Na}_2\text{O}$	10 - 18 %
$\text{K}_2\text{O}$	0 - 5 %

- 10            Concernant l'oxyde  $\text{MgO}$ , selon un premier mode de réalisation de l'invention, sa teneur est avantageusement supérieure à 2%, notamment par souci économique.

- Selon une autre réalisation, sa teneur est inférieure à 2% ; il a été mis en évidence que de telles teneurs en  $\text{MgO}$  caractérisent la composition  
15    selon l'invention par un déplacement du maximum de la bande d'absorption de  $\text{FeO}$  vers les grandes longueurs d'onde. La limitation du pourcentage de  $\text{MgO}$  à 2%, et de préférence sa suppression dans les verres de l'invention, en tant qu'ajout volontaire, permettent effectivement d'augmenter leur capacité d'absorption dans l'infrarouge. La suppression  
20    totale de  $\text{MgO}$ , qui joue un rôle important sur la viscosité peut être compensée, au moins en partie, par une augmentation de la teneur en  $\text{Na}_2\text{O}$  et/ou  $\text{SiO}_2$ .

- $\text{BaO}$  qui permet d'augmenter la transmission lumineuse, peut être ajouté dans les compositions selon l'invention dans des teneurs inférieures à  
25    4%. En effet,  $\text{BaO}$  a une influence beaucoup plus faible que  $\text{MgO}$  et  $\text{CaO}$  sur la viscosité du verre. Dans le cadre de l'invention, l'augmentation de

BaO se fait essentiellement au détriment des oxydes alcalins, de MgO et surtout de CaO. Toute augmentation importante de BaO contribue donc à augmenter la viscosité du verre, notamment aux basses températures. De surcroît, l'introduction d'un pourcentage élevé de BaO majore sensiblement le coût de la composition. Lorsque les verres de l'invention contiennent de l'oxyde de baryum, le pourcentage de cet oxyde est, de préférence, compris entre 0,5 et 3,5% en poids.

Outre le respect des limites définies précédemment pour la variation de la teneur de chaque oxyde alcalino-terreux, il est préférable pour obtenir les propriétés de transmission recherchées, de limiter la somme des pourcentages de MgO, CaO et BaO à une valeur égale ou inférieure à 13%.

Lorsque la volonté est de réaliser des verres colorés, les compositions de verre peuvent encore comprendre un ou plusieurs agents colorants tels que  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ , ...

Les verres selon l'invention peuvent également contenir jusqu'à 1% d'autres constituants apportés par les impuretés des matières premières vitrifiables et/ou du fait de l'introduction de calcin dans le mélange vitrifiable et/ou provenant de l'utilisation d'agent d'affinage ( $\text{SO}_3$ , Cl,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ).

Pour faciliter la fusion et notamment rendre celle-ci mécaniquement intéressante, la matrice présente avantageusement une température correspondant à une viscosité  $\eta$  telle que  $\log \eta = 2$ , inférieure à 1500°C. De préférence encore et notamment pour la réalisation du substrat à partir d'un ruban de verre obtenu selon la technique "float", la matrice présente une température correspondant à la viscosité  $\eta$ , exprimée en poise, telle que  $\log \eta = 3,5$ ,  $T(\log \eta = 3,5)$  et une température de liquidus  $T_{\text{liq}}$ , satisfaisant la relation :

$$T(\log \eta = 3,5) - T_{\text{liq}} > 20^\circ\text{C},$$

et de préférence la relation :

$$T(\log \eta = 3,5) - T_{\text{liq}} > 50^\circ\text{C},$$

Afin de mieux apprécier les avantages de la présente invention, des exemples de compositions de verre et leurs propriétés sont données ci-dessous.

- Plusieurs séries de verres ont été élaborées à partir des compositions figurant dans les tableaux qui suivent. Tous ces verres ont été élaborés dans des conditions d'oxydo-réduction sensiblement identiques ; leur rédox est compris entre 0,18 et 0,22.

Ces tableaux indiquent également les valeurs des propriétés suivantes mesurées pour des épaisseurs de 4,85 mm :

- 10 ➡ le facteur de transmission lumineuse globale sous illuminant A ( $T_w$ ) entre 380 et 780 nm,  
 ➡ le facteur de transmission énergétique globale  $T_e$  intégrée entre 295 et 2500 nm selon la norme Parry Moon Masse 2,  
 ➡ les coordonnées colorimétriques  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $L^*$ , sous illuminant C,  
 15 ➡ la longueur d'onde dominante sous illuminant C,  
 ➡ la pureté sous illuminant C.

Chacune des compositions illustrée dans les tableaux a été réalisée à partir de la matrice verrière suivante, dont les teneurs sont exprimées en pourcentages pondéraux, celle-ci étant corrigée au niveau de la silice

- 20 pour s'adapter aux teneurs en agents colorants ajoutés :

SiO <sub>2</sub>	71,00 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,70 %
CaO	8,90 %
MgO	3,80 %
Na <sub>2</sub> O	14,10 %
K <sub>2</sub> O	0,10 %

Les températures correspondant aux viscosités, exprimées en poise, telles que  $\log \eta = 2$  et  $\log \eta = 3,5$ ,  $T_{\log 2}$  et  $T_{\log 3,5}$  ainsi que la température de liquidus  $T_{liq}$  sont identiques pour tous les verres ceux-ci étant réalisés à partir de la même matrice verrière et sont les suivantes :

$T_{\log 2}$ (°C)	1410
$T_{\log 3,5}$ (°C)	1100
$T_{liq}$ (°C)	1060

Le premier verre, intitulé R. est un verre de référence dont la composition est usuelle pour les vitrages destinés à l'automobile.

Les verres du premier tableau, numérotés 1 à 9 sont des exemples réalisés selon l'invention et dont les compositions ont été mesurées

- 5 Les verres du second tableau, numérotés 10 à 16 sont donnés avec leurs compositions théoriques, celles-ci n'ayant pas été mesurées ultérieurement ; il faut savoir que les pertes en oxydes lors de la fusion sont d'environ 25 à 50 ppm en ce qui concerne NiO, de 15 à 20 ppm en ce qui concerne CoO, et de l'ordre de 10 ppm en ce qui concerne  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

10

**TABLEAU 1 :**

	R	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1,50	0,6	0,4	0,34	0,35	0,435	0,585	0,38	0,34	0,325
Rédox	0,24	0,215	0,213	0,194	0,203	0,193	0,209	0,218	0,20	0,205
Se (ppm)	15	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
CoO (ppm)	145	160	185	185	190	200	160	180	190	185
NiO (ppm)	0	720	800	850	870	720	700	800	870	900
$\text{Cr}_2\text{O}_3$ (ppm)	90	140	0	0	0	140	140	0	0	0
$T_{1\lambda}$ (%) 4,85mm	19,3	20,9	20,5	20,5	20,4	19,4	20,5	20,8	20,4	20,1
$T_{\lambda}$ (%) 4,85 mm	12,3	25,7	33,1	35,3	35,7	30	25,2	32,6	35,8	34,9
$a^*$ (C)	-8,35	-9,41	-5,50	-5,19	-4,90	-8,06	-9,53	-5,58	-4,99	-5,38
$b^*$ (C)	3,09	-1,63	-3,06	-1,89	-3,81	-4,84	-1,83	-3,35	-3,76	-1,00
$L^*$ (C)	51,62	53,83	53,18	53,01	53,06	52,28	53,46	53,53	51,6	52,5
$\lambda_d$ (C) nm	516	492	488	490	487	488	492	488	487	492
P (C)	3,62	8,84	7,97	6,23	8,55	12,23	9,22	8,36	8,50	5,26



TABLEAU 2 :

	R	10	11	12	13	14	15	16
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,50	0,45	0,45	0,4	0,3	0,35	0,3	0,6
Rédox	0,24	0,186		0,195	0,203			
Se (ppm)	15	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
CoO (ppm)	145	220	220	205	205	205	205	190
NiO (ppm)	0	700	700	850	850	850	925	750
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ppm)	90	100	150	0	0	0	0	0
T <sub>1λ</sub> (%) 4,85mm	19,3	20,4	20,2	20,5	21	20,7	19,8	21,3
T <sub>t</sub> (%) 4,85 mm	12,3	31,8	33,2	31,6	38,3	35,2	35,9	26,3
a* (C)	-8,35	-6,64	-7,52	-6,1	-4,8	-5,26	-5,1	-7
b* (C)	3,09	-7,60	-5,64	-3,15	-3,8	-3,46	-1,67	-4,45
L* (C)	51,62	53	53,47	53,19	53,35	53,01	52,14	54,26
λd (C) nm	516	485	487	488	487	487	490	487
P (C)	3,62	14,68	12,75	8,48	8,39	8,29	5,95	10,67

- Les exemples 1 à 16 réalisés selon l'invention montrent qu'il est possible d'obtenir des verres gris satisfaisant les contraintes de transmission lumineuse et éventuellement énergétique que l'on se fixe sans utiliser l'agent colorant sélénium. De telles compositions de verre peuvent donc
- 5 être fondues à des coûts relativement réduits puisque des installations de filtration du sélénium sont inutiles et en outre les risques de pollution dus à cet agent sont éliminés.

**REVENDEICATIONS**

1. Composition de verre gris de type silico-sodo-calcique présentant une transmission lumineuse globale sous illuminant A ( $T_{\lambda}$ ) supérieure à 15 % pour une épaisseur de verre égale à 4,85 mm, **caractérisée en ce qu'elle**
- 5 comporte les agents colorants ci-après dans les limites pondérales suivantes :
- |                         |   |
|-------------------------|---|
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 0,25-0,65%, de préférence 0,3-0,6% et mieux encore 0,3-0,4% |
| $\text{CoO}$            | 150 - 250 ppm et de préférence > 185 ppm                    |
| $\text{NiO}$            | 650 - 1000 ppm  |
| 10 Se                   | < 5 ppm   |
2. Composition de verre selon la revendication 1, **caractérisée en ce qu'elle** présente un rédox inférieur à 0,25 et de préférence inférieur à 0,22.
3. Composition de verre selon la revendication 1 ou 2, **caractérisée en ce que** la transmission énergétique globale  $T_e$  est inférieure à 37 % et de
- 15 préférence inférieure à 25 % pour une épaisseur de 4,85 mm.
4. Composition de verre selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisée en ce que** le facteur de transmission lumineuse globale sous illuminant A ( $T_{\lambda}$ ) est supérieur ou égal à 20 % et de préférence inférieure à 25 %.
- 20 5. Composition de verre selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisée en ce qu'elle** possède les coordonnées colorimétriques  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  satisfaisant :
- $L^*$  : 53
- $a^*$  : -10 à -2,5
- 25  $b^*$  : - 8 à -0,5.
6. Composition de verre selon la revendication 5, **caractérisée en ce qu'elle** possède les coordonnées colorimétriques  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  satisfaisant :
- $L^*$  : 53
- $a^*$  : - 6 à -2,5
- 30  $b^*$  : - 6 à -3
7. Composition de verre selon la revendication 5, **caractérisée en ce que qu'elle** possède les coordonnées colorimétriques  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  satisfaisant :

$L^*$  : 53

$a^*$  : -10 à -5

$b^*$  : - 8 à -0,5.

8. Composition de verre selon l'une des revendications précédentes,

- 5 **caractérisée en ce qu'elle** comprend les constituants ci-après dans les limites pondérales suivantes :

$\text{SiO}_2$	64 - 75 %
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0 - 5 %
$\text{B}_2\text{O}_3$	0 - 5 %
$\text{CaO}$	5 - 15 %
$\text{MgO}$	0 - 5 %
$\text{Na}_2\text{O}$	10 - 18 %
$\text{K}_2\text{O}$	0 - 5 %

9. Composition de verre selon l'une des revendications précédentes,

**caractérisée en ce qu'elle** comporte en outre au moins un agent colorant tel que  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

- 10 10. Composition de verre selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la différence entre la température correspondant à une viscosité  $\eta$ , exprimée en poise, telle que  $\log \eta = 3,5$ , et la température de liquidus  $T_{\text{liq}}$ , est supérieure à 20°C et de préférence supérieure à 50°C.

- 15 11. Composition de verre selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la température correspondant à une viscosité  $\eta$ , exprimée en poise, telle que  $\log \eta = 2$  est inférieure à 1500°C.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/00400

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C03C3/087 C03C4/02 C03C4/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 816 296 A (PPG INDUSTRIES INC) 7 January 1998 (1998-01-07) claims; examples 38,87,98	1-11
X	EP 0 849 233 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD) 24 June 1998 (1998-06-24) claims 1-4; examples 1-16	1-11
A	WO 99 47463 A (PPG IND OHIO INC) 23 September 1999 (1999-09-23) claims	1-11
A	WO 97 23422 A (CORNING INC ; BROCHETON YVES A H (FR); COMTE MARIE J M (FR)) 3 July 1997 (1997-07-03) claims	1-11
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 July 2001

Date of mailing of the international search report

19/07/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Reedijk, A

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 01/00400

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>EP 0 522 859 A (ISUZU GLASS CO LTD)</p> <p>13 January 1993 (1993-01-13)</p> <p>claim 1</p> <p>-----</p>	1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 01/00400

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0816296	A	07-01-1998	AT 199369 T	15-03-2001
			AU 691144 B	07-05-1998
			AU 2843797 A	05-02-1998
			BR 9702552 A	10-11-1998
			CA 2209122 A	02-01-1998
			CN 1176230 A	18-03-1998
			DE 69704136 D	05-04-2001
			DK 816296 T	26-03-2001
			EP 0936197 A	18-08-1999
			JP 10114539 A	06-05-1998
			KR 241647 B	01-02-2000
			NZ 328222 A	25-03-1998
EP 0849233	A	24-06-1998	JP 10182183 A	07-07-1998
			US 5998316 A	07-12-1999
WO 9947463	A	23-09-1999	AU 3006099 A	11-10-1999
			BR 9908980 A	14-11-2000
			EP 1064233 A	03-01-2001
			TR 200002661 T	21-11-2000
WO 9723422	A	03-07-1997	FR 2742745 A	27-06-1997
			BR 9612134 A	13-07-1999
			CA 2239363 A	03-07-1997
			DE 69611938 D	05-04-2001
			DE 69611938 T	13-06-2001
			EP 0869925 A	14-10-1998
			JP 2000506483 T	30-05-2000
			US 6048812 A	11-04-2000
EP 0522859	A	13-01-1993	JP 2518749 B	31-07-1996
			JP 5132335 A	28-05-1993
			DE 69214214 D	07-11-1996
			DE 69214214 T	30-04-1997
			US 5242869 A	07-09-1993

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 01/00400

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 C03C3/087 C03C4/02 C03C4/08

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 C03C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)  
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 816 296 A (PPG INDUSTRIES INC) 7 janvier 1998 (1998-01-07) revendications; exemples 38,87,98 ---	1-11
X	EP 0 849 233 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD) 24 juin 1998 (1998-06-24) revendications 1-4; exemples 1-16 ---	1-11
A	WO 99 47463 A (PPG IND OHIO INC) 23 septembre 1999 (1999-09-23) revendications ---	1-11
A	WO 97 23422 A (CORNING INC ; BROCHETON YVES A H (FR); COMTE MARIE J M (FR)) 3 juillet 1997 (1997-07-03) revendications --- -/-	1-11



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

11 juillet 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

19/07/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Reedijk, A

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 522 859 A (ISUZU GLASS CO LTD) 13 janvier 1993 (1993-01-13) revendication 1 -----	1



Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0816296 A	07-01-1998	AT 199369 T	15-03-2001
		AU 691144 B	07-05-1998
		AU 2843797 A	05-02-1998
		BR 9702552 A	10-11-1998
		CA 2209122 A	02-01-1998
		CN 1176230 A	18-03-1998
		DE 69704136 D	05-04-2001
		DK 816296 T	26-03-2001
		EP 0936197 A	18-08-1999
		JP 10114539 A	06-05-1998
		KR 241647 B	01-02-2000
		NZ 328222 A	25-03-1998
EP 0849233 A	24-06-1998	JP 10182183 A	07-07-1998
		US 5998316 A	07-12-1999
WO 9947463 A	23-09-1999	AU 3006099 A	11-10-1999
		BR 9908980 A	14-11-2000
		EP 1064233 A	03-01-2001
		TR 200002661 T	21-11-2000
WO 9723422 A	03-07-1997	FR 2742745 A	27-06-1997
		BR 9612134 A	13-07-1999
		CA 2239363 A	03-07-1997
		DE 69611938 D	05-04-2001
		DE 69611938 T	13-06-2001
		EP 0869925 A	14-10-1998
		JP 2000506483 T	30-05-2000
EP 0522859 A	13-01-1993	US 6048812 A	11-04-2000
		JP 2518749 B	31-07-1996
		JP 5132335 A	28-05-1993
		DE 69214214 D	07-11-1996
		DE 69214214 T	30-04-1997
		US 5242869 A	07-09-1993